

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 juillet 2001 (19.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/51682 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : **C23C 22/46**
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/00049
- (22) Date de dépôt international : 9 janvier 2001 (09.01.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
00/00370 13 janvier 2000 (13.01.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **USI-NOR** [FR/FR]; Immeuble "La Pacific" - La Défense 7, 11/13, cours Valmy, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PETIT-JEAN, Jacques** [FR/FR]; 68, rue des Tilleuls, F-57100 Manom (FR). **KLAM, Geneviève** [FR/FR]; 16, rue des Vergers, F-57970 Stuckange (FR).
- (74) Mandataire : **VENTAVOLI, Roger**; Usinor, Direction de la Propriété Industrielle, Immeuble "La Pacific", TSA 10001, F-92070 La Défense Cedex (FR).

- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR OXALATING THE GALVANIZED SURFACE OF SHEET METAL

(54) Titre : PROCEDE D'OXALATATION DE LA SURFACE ZINGUEE D'UNE TOLE

(57) Abstract: A method for forming a zinc oxalate coating on the surface of a strip or sheet of metal covered with a zinc or zinc alloy coating other than zinc/iron coatings, with the aid of an aqueous solution consisting of oxalic acid having a concentration of between $5 \cdot 10^{-3}$ and 0.1 mole/l, and at least one compound and/or ion of an oxidant zinc metal having a concentration of between 10^{-6} and 10^{-2} mole/l, and possibly a wetting agent. The inventive method enables sheet metal to be treated at very high speeds without using large amounts of oxidant. It facilitates management of treatment baths. The invention can be used in the lubrication of sheet metal, especially for die stamping.

(57) Abrégé : Procédé pour former une couche d'oxalate de zinc sur la surface d'une bande ou d'une tôle métallique revêtue d'une couche de zinc ou d'alliage de zinc, à l'exception des alliages zinc-fer, au moyen d'une solution aqueuse constituée d'acide oxalique à une concentration comprise entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 0,1 mole/l, et d'au moins un composé et/ou un ion d'un métal oxydant du zinc à une concentration comprise entre 10^{-6} et 10^{-2} mole/l, et éventuellement un agent mouillant. Ce procédé permet de traiter les tôles à des vitesses très élevées, sans utiliser d'oxydant en quantité importante; il facilite la gestion des bains de traitement. Utilisation de ce procédé pour la lubrification de tôle, notamment en vue de l'emboutissage.



WO 01/51682 A1

Procédé d'oxalation de la surface zinguée d'une tôle.

L'invention concerne un procédé pour déposer une couche à base d'oxalate de zinc sur le revêtement à base de zinc, à l'exclusion des alliages
5 zinc-fer, de tôles ou de bandes métalliques zinguées, et les tôles ou bandes obtenues par ce procédé.

L'oxalation est un traitement de conversion de surface appliqué depuis longtemps sur des surfaces métalliques, telles que l'acier, le zinc ou l'aluminium, et destiné à former sur la surface un dépôt à base d'oxalate dont
10 les propriétés de pré-lubrification facilitent le formage à froid.

La présente invention concerne spécifiquement le traitement des surfaces zinguées, notamment celles de tôles ou de bandes en acier dit « au carbone » ; on entend par « acier au carbone », un acier dont la proportion d'éléments d'addition ou d'alliage est nettement inférieure à celle que l'on trouve dans les
15 aciers inoxydables.

Généralement juste après l'étape d'oxalation de la surface zinguée, on enduit la surface d'un film mince d'huile (de type QUAKER6130 par exemple) pour lui apporter une protection temporaire contre la corrosion, de manière à ce que la tôle ainsi traitée puisse être stockée pendant quelques semaines avant
20 d'être mise en forme ultérieurement.

Le traitement d'oxalation des surfaces zinguées remplace à ce titre le traitement de pré-phosphatation conventionnel, et présente l'avantage d'être sans conséquence néfaste sur les opérations ultérieures d'assemblage et de mise en peinture pratiquées chez les clients, car il est totalement éliminé lors de
25 l'opération de dégraissage qui précède la phosphatation.

Ainsi, le brevet FR 1 066 186 (SOCIETE CONTINENTALE PARKER) décrit un procédé pour traiter des métaux tels que l'acier ou le zinc dans un bain d'une solution aqueuse comprenant de :

- 1 à 120 g/l d'acide oxalique soit 10^{-2} à 0,3 mole/l,
- 30 - 0,2 à 50 g/l de chlorure ferreux FeCl_2 ou de chlorure ferrique FeCl_3 , soit $1,6 \cdot 10^{-3}$ à 0,4 mole/l de Fe^{2+} ou $1,2 \cdot 10^{-3}$ à 0,3 mole/l de Fe^{3+} , et
- 5 à 50 g/l de phosphate.

Les exemples indiquent que les temps de traitement sont de l'ordre de la minute. L'application de cette solution sur une surface métallique à l'aide de cette solution d'oxalate contenant des phosphates permet d'obtenir des revêtements présentant une bonne adhérence au substrat et facilitant le formage à froid. Cependant la présence de phosphates dans la solution n'est pas acceptable d'un point de vue écologique.

Le document US 2 809 138 (HOECHST) concerne un procédé de traitement des surfaces métalliques, telles que l'acier inoxydable ou le zinc, par une solution aqueuse comprenant de :

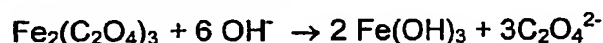
- 10 - 0,5 à 200 g/l d'acide oxalique soit $5 \cdot 10^{-3}$ à 2,2 mole/l,
 - 0,5 à 15 g/l d'ion ferrique Fe^{3+} soit $9 \cdot 10^{-3}$ à 0,27 mole/l, et
 - 0,025 à 5 g/l d'un composé soluble choisi parmi : les xanthates, les esters d'acides dithiophosphoriques, l'acide thioglycolique et les thiourées.
- Ces derniers composés ne sont pas non plus acceptable d'un de vue écologique, et présentent en outre une forte odeur gênante. Les temps de traitement sont de l'ordre de 5 minutes.

Face aux exigences environnementales, les industriels ont recherché des solutions d'oxalation des surfaces zinguées qui soient plus respectueuses de l'environnement que celles citées antérieurement. A ce titre, le phosphate, les xanthates, les esters d'acides dithiophosphoriques, l'acide thioglycolique et les thiourées contenus dans les solutions d'oxalation de l'art antérieur font partie de ces composés dont les industriels doivent limiter au maximum l'utilisation, voire supprimer, en raison des problèmes liés à leur toxicité et à leur retraitement.

- 25 L'acide oxalique, seul, ne présente aucune toxicité ; les industriels ont donc mis au point des procédés ne mettant en œuvre que des solutions d'acide oxalique ne contenant aucun composé toxique.

Le document US 2 060 365 (CURTIN HOWE CORP.) concerne le traitement des surfaces zinguées au moyen d'une solution aqueuse comprenant de l'oxalate ferrique $Fe_2(C_2O_4)_3$ (1 à 10%, soit 0,05 à 0,5 mole/l de Fe^{3+}) et de l'acide oxalique libre en quantité suffisante pour inhiber l'hydrolyse du sel ferrique. Il est indiqué, page 1, colonne 2, lignes 37 à 42, que la solution comprend de préférence 4 à 5% d'oxalate ferrique (soit 0,2 à 0,26 mole/l) et 0,5

à 1% d'acide oxalique (soit $5 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-1} mole/l d'acide oxalique). On forme ainsi sur la surface zinguée une couche mixte d'oxalate ferrique à 66 % et d'oxalate de zinc à 33 % qui n'est pas adaptée pour améliorer le formage du produit traité. En outre, en présence d'un agent de corrosion tel qu'une base, on assiste à la décomplexation de l'oxalate ferrique et on obtient de l'hydroxyde ferrique selon la réaction suivante :



Or, l'hydroxyde ferrique présente un aspect de rouille rouge qui sera inacceptable pour le client.

- 10 En revanche, le produit résultant d'une attaque basique d'un substrat revêtu d'une couche d'oxalate de zinc, c'est à dire l'hydroxyde de zinc, présente un aspect gris qui ne sera pas pénalisant.

Comme la nature des éléments d'une surface zinguée est tout à fait différente de ceux d'une surface d'acier au carbone ou inoxydable, le schéma réactionnel d'oxalatation est différent. Sur l'acier, on obtient une couche d'oxalate ferreux FeC_2O_4 dont le comportement est similaire à celui de l'oxalate de zinc ZnC_2O_4 , c'est à dire qu'elle améliore l'emboutissabilité du substrat ainsi traité. Cependant la réaction d'oxalatation sur un substrat ferreux étant beaucoup plus lente que la réaction d'oxalatation sur un substrat zingué, cette réaction sur l'acier est incompatible avec les vitesses des lignes des procédés actuels. Pour obtenir des vitesses de réaction d'oxalatation sur substrat ferreux compatibles avec les vitesses de lignes actuelles, le seul moyen consiste à traiter le substrat sous polarisation anodique. Il est alors nécessaire de travailler avec une installation de traitement équipée d'une cellule d'électrolyse et qui est dédiée uniquement à l'oxalatation, ce qui représente un coût d'investissement. Par ailleurs, la plage de fonctionnement de ce type de procédé est étroite : il faut oxyder le fer pour initier la réaction d'oxalatation, tout en évitant d'oxyder simultanément l'acide oxalique en CO_2 , ce qui limite considérablement la fourchette accessible en terme de densités de courant de dépôt et rend le procédé difficile à contrôler.

Les deux étapes mises en jeu dans un traitement d'oxalatation de tôle zinguée sont :

1. la dissolution du zinc : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$; dans le cas d'une dissolution chimique en milieu acide, on aurait en outre : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, soit la réaction globale : $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$.
2. la complexation des ions formés et la précipitation de complexes oxalates du type $\text{Zn C}_2\text{O}_4$ ou autres.

5 Cependant, comme on l'a déjà mentionné précédemment, la formation d'une couche d'oxalate de fer étant beaucoup plus lente que la formation d'une couche d'oxalate de zinc (à conditions de traitement égales), il est plus avantageux pour un industriel de travailler avec de l'acier zingué qu'avec de l'acier nu. En outre en travaillant avec de l'acier zingué, il bénéficie de la protection contre la corrosion conférée par la couche de zinc.

 L'oxalatation des surfaces métalliques est susceptible d'être mise en œuvre par l'une des techniques suivantes : au trempé, par enduction ou par aspersion.

- 15 La technique au trempé consiste à faire défiler à vitesse élevée (80 à 100 m/min) une bande d'acier zinguée dans un bac contenant une solution ne comprenant que de l'acide oxalique et éventuellement un agent mouillant. Lorsqu'on effectue le traitement d'oxalatation au trempé, le dépôt d'oxalate de zinc sur la tôle zinguée est hétérogène ; pour obtenir un effet pré-lubrifiant significatif sur la tôle ainsi traitée, il faut donc que l'épaisseur de la couche d'oxalate de zinc soit supérieur à environ $0,7 \mu\text{m}$, ce qui correspond à un grammage de l'ordre de 2 g/m^2 d'oxalate de zinc. Or, la bande défilant à vitesse élevée (80 m/min), le temps de traitement permettant d'obtenir une couche d'oxalate de zinc susceptible d'améliorer l'aptitude au formage à froid de la surface ainsi traitée, est très court, de l'ordre de 1 à 5 s. C'est pourquoi on a recours à des solutions d'acide oxalique fortement concentrées, comprises entre 0,3 et 0,8 mole/l, de manière à obtenir des couches d'oxalate de zinc sur le substrat qui soient suffisamment épaisses. Cependant, les solutions d'acide oxalique fortement concentrées présentent l'inconvénient d'être agressives vis à vis de l'installation de traitement ; en effet, les bacs contenant la solution de traitement sont généralement en acier inoxydable. Pour éviter ce problème, on peut travailler avec des concentrations en solution d'acide oxalique beaucoup plus faibles (concentrations inférieures à 0,3 mole/l) ; cependant le temps de
- 20
- 25
- 30

réaction pour obtenir une couche d'oxalate de zinc sur la surface zinguée est beaucoup plus long et dans ce cas :

- soit on ralentit la ligne de traitement et on pénalise la productivité globale;
- 5 - soit on prévoit des bacs de traitement beaucoup plus longs, ce qui représenté un surcoût d'investissement et par ailleurs n'est pas toujours possible en raison de l'encombrement.

Après application de cette solution, la tôle peut être rincée et séchée d'une manière classique. Elle est ensuite revêtue d'une fine couche d'huile de type
10 QUAKER6130 pour lui apporter une protection temporaire contre la corrosion.

Ainsi, en travaillant avec des solutions fortement concentrées pendant un temps très court, la réaction d'oxalatation de la surface zinguée est très rapide et complète. La couche d'oxalate de zinc obtenue, qu'elle soit rincée ou non, ne présente pas de dégradation du comportement en tenue à la corrosion
15 temporaire. Cependant on est confronté au problème de l'agressivité du bain acide vis à vis des installations.

Par ailleurs, en travaillant avec des solutions faiblement concentrées pendant des temps suffisamment longs pour avoir une réaction d'oxalatation complète, on n'observe pas non plus de dégradation du comportement en tenue
20 à la corrosion temporaire (que le produit soit rincé ou non). Le problème réside ici dans les temps de traitement trop longs et incompatibles avec un procédé au défilé à grande vitesse.

Le problème est encore aggravé si on travaille avec des solutions faiblement concentrées pendant des temps courts. On est alors confronté à
25 deux problèmes :

- la durée du traitement n'est pas suffisamment longue pour atteindre le gain escompté en emboutissage, que le produit soit rincé ou non ;
- la réaction de conversion n'est pas complète ; ainsi, le dépôt d'oxalate comporte de l'acide oxalique qui n'a pas réagi avec le zinc mais qui va réagir
30 avec la couche d'huile dont on revêt ultérieurement le produit, si on ne l'élimine pas par rinçage ; dans ce cas les performances de l'huile sont fortement détériorées. Ceci étant, que le produit ait été rincé ou non, la couche déposée

est insuffisamment épaisse pour conduire à une amélioration de l'emboutissabilité du produit.

La technique par enduction consiste à faire défiler à grandes vitesses (80
5 à 100 m/min) une bande d'acier zinguée entre deux rouleaux d'enduction en
rotation, lesquels trempent dans deux bacs contenant une solution ne
comprenant que de l'acide oxalique additionné éventuellement d'un agent
mouillant. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche d'oxalate de zinc est
gouvernée par la quantité de matière déposée par les rouleaux, et donc par la
10 distance rouleau-tôle et le temps d'application de la solution d'acide oxalique
est également très court, de l'ordre de la seconde. Or, l'application de la
solution de traitement par enduction sans rinçage avant séchage permet
d'accéder à une répartition plus homogène de la couche de conversion que
l'application de la solution au trempé, et des grammages inférieurs à $0,5 \text{ g/m}^2$,
15 voire inférieurs ou égaux à $0,1 \text{ g/m}^2$, peuvent alors suffire pour obtenir les
propriétés pré-lubrifiantes optimales. Dans ce cas, la concentration de la
solution en acide oxalique est comprise entre 0,3 et 0,8 mole/l, de manière à
obtenir des couches d'oxalate de zinc sur le substrat qui soient suffisamment
épaisses.

20 Cependant, l'utilisation de solutions d'acide oxalique fortement
concentrées présente des inconvénients :

- d'une part, comme on l'a vu précédemment, les solutions acides
concentrées sont agressives vis à vis de l'installation de traitement ; les bacs de
traitement sont généralement en acier inoxydable, et les rouleaux d'enduction
25 de la solution sont en caoutchouc ou en polyuréthane.

- d'autre part, immédiatement après l'enduction de la bande en défilement,
on sèche la couche d'oxalate de zinc formée par des sècheurs portés à 180°C ,
et placés juste en dessous des bacs de traitement. La chaleur dégagée par les
sècheurs provoque dans un premier temps l'évaporation des solutions
30 aqueuses d'acide oxalique contenues dans les bacs, puis dans un deuxième
temps la précipitation de l'acide oxalique. On obtient alors assez rapidement
des solutions d'aspect laiteux inaptés à la réaction d'oxalatation recherchée. On

doit donc stopper la ligne de production, nettoyer les bacs et les recharger en solution propre d'acide oxalique.

La plupart des lignes industrielles en ligne de revêtements par enduction ou au trempé ne prévoient pas d'étape de rinçage avant séchage, car cela alourdirait considérablement le coût de traitement d'oxalatation. En effet, il faudrait équiper la ligne de bacs de rinçage, ce qui n'est pas toujours possible à cause de l'encombrement, mais surtout il faudrait retraiter les effluents de rinçage. Ainsi, la solution qui consiste à utiliser des compositions aqueuses faiblement concentrées ($< 0,3$ mole/l) en acide oxalique, et qui permettrait d'éviter les inconvénients précités, ne peut être mise en œuvre ; en effet, la réaction d'oxalatation devenant trop lente, l'acide oxalique ne réagit pas complètement avec le zinc et on dépose une couche qui contient, en plus de l'oxalate de zinc (ZnC_2O_4), de l'acide oxalique qui n'a pas réagi, et un complexe intermédiaire de type $\text{Zn}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2$. Ces entités réagissent, par l'intermédiaire de leurs fonctions acides carboxyliques libres avec l'huile dont on revêt ultérieurement la tôle ainsi traitée. Cela a pour effet d'affecter la tenue à la corrosion temporaire de la tôle ainsi traitée.

Bien que les solutions mentionnées précédemment soient respectueuses de l'environnement, celles-ci sont très contraignantes et ne sont pas satisfaisantes d'un point de vue économique, dans la mesure où elles dégradent rapidement les installations, et où elles obligent à des arrêts fréquents de la ligne de traitement.

Au regard du schéma réactionnel d'oxalatation mentionné ci-dessus, il apparaît que l'étape 2 d'oxalatation ne peut se produire que si l'étape 1 de dissolution a été préalablement amorcée, ce qui est un schéma classique et général des traitements de conversion ; pour augmenter la vitesse d'oxalatation à un niveau compatible avec la vitesse de défilement de tôles d'acier dans les installations industrielles, il convient donc d'augmenter la vitesse de dissolution du zinc (étape 1) tout en se maintenant dans des conditions de précipitation de l'oxalate (étape 2). Ainsi, si l'on se fixe des critères concernant la vitesse minimum d'oxalatation et le grammage minimum de dépôt, on peut déterminer, notamment d'une manière expérimentale, la fourchette de concentration en acide oxalique que doit présenter la solution de traitement pour satisfaire ces

critères ; cette fourchette détermine la « plage de fonctionnement » du traitement, dont on souhaite qu'elle soit la plus large possible pour simplifier le contrôle des conditions industrielles de traitement de surface par oxalation.

Une première solution pour augmenter la vitesse d'oxalation consisterait à
5 créer des conditions plus oxydantes, par addition de quantités importantes d'eau oxygénée ou par polarisation électrochimique, ce qui est économiquement pénalisant ; le brevet US 5 795 661 (BETHLEHEM STEEL) décrit ainsi l'intérêt d'un traitement d'oxalation pour la prélubrification de tôles zinguées, notamment dans le cadre de la mise en forme de ces tôles au moyen
10 d'une solution aqueuse comprenant de l'acide oxalique et de l'eau oxygénée ;

Pendant, l'emploi de quantités importantes d'eau oxygénée dans les installations industrielles pose des problèmes de contrôle du procédé relatifs à la stabilité de l'eau oxygénée, qui se transforme en eau et dilue le bain, et de graves problèmes de corrosion et de sécurité.

15 Une deuxième solution consisterait à diminuer le pH et à augmenter la concentration en acide oxalique ; malheureusement, cette solution présente les inconvénients de diminuer la largeur de la « plage de fonctionnement » précédemment décrite et complique sérieusement le contrôle des conditions industrielles d'application du traitement.

20 Par ailleurs, on a déjà évoqué le fait que, si on travaille avec des solutions d'acide oxalique peu concentrées, la réaction d'oxalation n'est pas suffisamment rapide, et l'acide oxalique n'a pas le temps de réagir complètement avec la surface zinguée de la tôle. On obtient ainsi une couche d'un mélange d'oxalate de zinc, de complexe de type $Zn(HC_2O_4)_2$ et d'acide
25 oxalique résiduel. Lorsqu'on protège ultérieurement cette surface contre la corrosion temporaire par une couche d'huile, l'huile réagit avec les fonctions acides résiduelles ; on observe alors une mauvaise tenue à la corrosion temporaire des surfaces ainsi traitées.

Le but de la présente invention est donc de mettre à disposition un
30 procédé permettant de traiter des bandes d'acier zinguées au moyen de solutions d'oxalations écologiques, de manière à obtenir des dépôts d'oxalates de zinc présentant de bonnes propriétés de pré-lubrification (donc

d'épaisseur suffisante), tout en accroissant sensiblement la vitesse d'oxalatation, et en évitant ou en limitant les inconvénients précités.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé pour former une couche d'oxalate de zinc sur la surface d'une bande ou d'une tôle métallique revêtue d'une couche de zinc ou d'alliage de zinc, à l'exception des alliages zinc-fer, au moyen d'une solution aqueuse d'oxalatation contenant de l'acide oxalique caractérisé, en ce que ladite solution est une solution aqueuse d'acide oxalique à une concentration comprise entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 0,1 mole/l renfermant au moins un composé et/ou un ion d'un métal oxydant du zinc à une concentration comprise entre 10^{-6} et 10^{-2} mole/l, et éventuellement un agent mouillant.

En tout état de cause, la concentration en ions oxydants est inférieure au seuil de concentration à partir de laquelle on observe des précipitations du métal correspondant.

L'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- la concentration en acide oxalique est de préférence comprise entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ mole/l.
- la concentration en composés et/ou ions oxydants du zinc dans ladite solution est de préférence comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} mole/l.
- l'au moins un ion est choisi dans le groupe comprenant Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mo^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} .
- ladite solution est appliquée sur ladite surface zinguée sans polarisation électrique de ladite tôle.
- le grammage de ladite couche d'oxalate de zinc est compris entre 0,05 et 3 g/m².

L'invention a également pour objet un procédé de lubrification et de protection temporaire d'une tôle zinguée, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de traitement d'oxalatation de surface selon l'invention, suivie d'une étape d'application d'une couche d'huile.

De préférence, dans la mise en œuvre de ce procédé de lubrification :

- ladite huile comprend au moins un ester gras et/ou du carbonate de calcium dans une proportion supérieure ou égale à 5%.

L'invention a également pour objet un procédé d'emboutissage d'une tôle zinguée caractérisé en ce qu'il comprend, préalablement à l'emboutissage, une étape de lubrification selon l'invention.

L'invention a enfin pour objet une bande ou une tôle métallique revêtue d'une couche de zinc, puis revêtue d'une couche à base d'oxalate de zinc obtenue par le procédé d'oxalatation selon l'invention, caractérisée en ce que ladite couche d'oxalate comprend au moins 99% d'oxalate de zinc.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif.

10 De manière tout à fait inattendue, les inventeurs ont mis en évidence qu'en ajoutant une très faible quantité d'un composé et/ou d'un ion d'un métal susceptible d'oxyder le zinc dans la solution d'oxalatation selon l'invention, on obtenait une couche d'oxalate de zinc sur la surface zinguée des tôles ou des bandes d'acier traitées par ladite solution d'oxalatation, dont l'épaisseur est
15 suffisante pour conférer à la tôle ou la bande ainsi traitée une bonne protection temporaire contre la corrosion et de bonnes propriétés pré-lubrifiantes.

On entend par surface zinguée d'une tôle ou d'une bande d'acier, une surface revêtue essentiellement de zinc, ou d'un alliage à base de zinc, à l'exception pour cette invention des alliages zinc-fer.

20 Dans le cas du traitement d'oxalatation selon l'invention d'une tôle revêtue d'une couche de zinc, les inventeurs ont mis en évidence que la couche de conversion obtenue comportait au moins 99% d'oxalate de zinc.

La concentration en composés et/ou en ions métalliques oxydant du zinc est comprise entre 10^{-6} et 10^{-2} mole/l, de préférence entre 10^{-6} et 10^{-3} mole/l.

25 Pour une concentration en ions métalliques inférieure à 10^{-6} mole/l, l'effet de ces ions sur la vitesse d'oxalatation n'est pas significatif.

Pour une concentration en ions métalliques supérieure ou égale à 10^{-2} mole/l, on assiste au dépôt chimique par cémentation de l'élément métallique correspondant à ces ions, aux dépens de l'oxalatation poursuivie.

30 Pour des bains d'oxalatation dont la concentration en acide oxalique est supérieure à 0,1 mole/l, l'utilisation de ces ions métalliques n'est pas toujours indispensable pour accélérer la réaction d'oxalatation, sauf, par exemple, dans le cas de l'application par enduction pour obtenir rapidement une réaction

complète de la solution de traitement avec la surface ; notamment pour les bains d'oxalation dont la concentration en acide oxalique est inférieure à 0,05 mole/l, l'addition de ces ions en faible concentration dans la solution de traitement est un moyen efficace et économique pour obtenir des cinétiques d'oxalation industriellement viables en immersion. L'invention s'applique donc aux bains d'oxalation dont la concentration en acide oxalique est comprise entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 0,1 mole/l, de préférence entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ mole/l.

Grâce aux ions métalliques oxydants du zinc pourtant en faible concentration, on obtient alors une vitesse très élevée d'oxalation, non seulement même si la concentration en acide oxalique est inférieure à 0,05 mole/l, mais également même si la solution ne contient pas d'oxydant comme l'eau oxygénée en quantités significatives et/ou même si la tôle n'est pas polarisée ; l'installation de traitement est donc plus économique et plus facile à exploiter.

Le tableau I décrit des bains d'oxalation de performances comparables ; par rapport aux bains de l'art antérieur, on constate que le bain selon l'invention est moins concentré en acide oxalique ou ne contient pas d'eau oxygénée.

Tableau I : Bains d'oxalation à performances en emboutissabilité comparables.

Solution d'oxalation	US 5 795 661	Pratiques industrielles	Invention
Acide Oxalique :	7 à 14 g/l	27 à 72 g/l	9 g/l \approx 0,1 mole/l
Eau oxygénée :	2 à 4 g/l	Sans	sans
Ions métalliques oxydant du zinc	Sans	Sans	10^{-3} mole/l (Ni^{2+})

De préférence, on choisit l'ion métallique dans le groupe d'ions répertoriés dans le tableau II ; ce tableau indique également la valeur du potentiel normal du couple redox (ion/élément métallique correspondant ou autre ion) en volts (V) par rapport à l'Électrode Normale à Hydrogène (« ENH »).

Tableau II : Ions utilisables dans les solutions d'oxalation selon l'invention.

Ions	Couple	Potentiel	Ions	Couple	Potentiel
------	--------	-----------	------	--------	-----------

	Redox	V/ENH		Redox	V/ENH
Ni^{2+}	Ni^{2+}/Ni	-0,26	Fe^{3+}	Fe^{3+}/Fe	-0,037
Co^{2+}	Co^{2+}/Co	-0,28	Mo^{3+}	Mo^{3+}/Mo	-0,20
Cu^{2+}	Cu^{2+}/Cu	+0,34	Sn^{2+}	Sn^{2+}/Sn	-0,14
Fe^{2+}	Fe^{2+}/Fe	-0,44	Sn^{4+}	Sn^{4+}/Sn^{2+}	-0,151

Enfin, le bain de traitement d'oxalatation peut comprendre des agents mouillants et d'inévitables impuretés.

Pour appliquer la solution de traitement contenant les ions métalliques de manière à obtenir un dépôt d'oxalate de zinc sur la surface zinguée de la tôle, on procède d'une manière classique, par exemple par trempé, par aspersion, ou par enduction ; l'étape d'application est suivie d'une étape de séchage ; entre l'étape d'application et l'étape de séchage, on peut effectuer un rinçage de la tôle traitée.

La composition optimale du bain (concentrations en acide oxalique et en ions métallique) et la morphologie du dépôt obtenu à base d'oxalate dépendent des conditions d'application ; on adapte d'une manière connue en elle-même ces conditions pour obtenir le grammage de dépôt à base d'oxalate nécessaire à l'obtention des propriétés souhaitées, par exemple des propriétés pré-lubrifiantes.

Pour obtenir un effet prélubrifiant significatif sur une tôle zinguée, lorsqu'on effectue le traitement d'oxalatation au trempé, l'épaisseur minimum nécessaire est de l'ordre de 0,7 μm environ, ce qui correspond à un grammage de l'ordre de 2 g/m^2 d'oxalate de zinc ; l'application de la solution de traitement par enduction sans rinçage avant séchage permet d'accéder à une répartition plus homogène de la couche de conversion et des grammages inférieurs à 0,5 g/m^2 , voire inférieurs ou égaux à 0,1 g/m^2 , peuvent alors suffire pour obtenir les propriétés prélubrifiantes optimales.

Le dépôt à base d'oxalate obtenu sur la surface zinguée de la tôle apporte des propriétés comparables à celles de dépôts classiques à base d'oxalate de l'art antérieur, du moins sur les plans suivants :

- effets prélubrifiants comparables : absence de broutage au frottement, diminution sensible du coefficient de frottement ($> 50\%$) par rapport à la même tôle huilée sans oxalation préalable.
- dégraissabilité aisée en milieu alcalin, élimination facile du dépôt d'oxalate permettant, par exemple, d'effectuer un traitement de phosphatation dans de très bonnes conditions:

Le procédé selon l'invention permet d'élargir la « plage de fonctionnement » du traitement, c'est à dire la fourchette de concentrations en acide oxalique qui permettent d'obtenir un dépôt suffisamment prélubrifiant ; par

exemple :

- si la fourchette est comprise entre 0,3 à 0,8 mole/l d'acide oxalique sans addition d'ions oxydants du zinc,
- la fourchette qu'on obtient avec addition d'ions oxydants du zinc selon l'invention est comprise entre $5 \cdot 10^{-3}$ à 0,8 mole/litre.

Cet effet facilite la gestion des bains d'oxalation en application industrielle.

Grâce à l'invention, on obtient ainsi des dépôts d'oxalate sur des tôles zinguées :

- à des vitesses plus élevées, sans utiliser d'oxydant en quantité importante comme de l'eau oxygénée et/ou sans polarisation de la tôle,
- et/ou à l'aide de solutions moins concentrées en acide oxalique que dans l'art antérieur.

Comme illustré dans les exemples ci-après par des mesures comparatives de potentiel à l'abandon de tôles zinguées plongées dans différentes solutions

d'oxalation :

- En présence d'acide oxalique seul, on observe systématiquement un léger retard avant obtention d'une couche d'oxalate de zinc totalement couvrante, ce qui reflète un phénomène d'inhibition de formation du dépôt sur le revêtement zingué ; on observe également que ce retard est d'autant plus court que la concentration en acide oxalique est élevée.

- En présence d'ions métalliques oxydants du zinc selon l'invention, on observe une diminution très importante voire la disparition de ce phénomène d'inhibition (voir en particulier la figure 3).
- En présence d'ions métalliques au contraire réducteurs du zinc, à l'opposé de l'invention, on observe une aggravation de ce phénomène d'inhibition.

L'activité importante des ions oxydants du zinc à faible concentration indique un effet catalyseur empêchant l'inhibition temporaire de formation de la couche d'oxalate.

- 10 Le traitement d'oxalatation de tôles zinguées selon l'invention peut être utilisé pour toutes les applications usuelles de l'oxalatation telles celles décrites en introduction, notamment pour la pré lubrification de ces tôles.

Observé au microscope électronique à balayage, le dépôt obtenu se présente sous forme de cristaux cubiques, ou, dans le cas d'épaisseurs inférieures à 0,1 μm , sous forme de paillettes ; la taille moyenne de ces cristaux peut être assez différente, notamment en fonction des conditions d'application de la solution de traitement :

- 0,1 à 0,5 μm pour un dépôt appliqué par enduction,
 - 0,5 à 0,8 μm pour un dépôt appliqué au trempé.
- 20 Grâce à l'analyse par spectroscopie de décharge lumineuse (« SDL ») du taux de carbone de différents dépôts, qui sert d'élément traceur de l'oxalate, on constate que le dépôt selon l'invention présente un taux de carbone environ deux fois plus important que celui d'un dépôt effectué dans les mêmes conditions mais sans ajout d'ion métallique oxydant du zinc à la solution d'oxalatation (analyses basées sur des dépôts réalisés à l'aide d'une solution d'oxalatation contenant 0,1 mole/l d'acide oxalique).

L'analyse par érosion ionique et spectroscopie de masse des ions éjectés (SIMS : Ion Mass Spectroscopy en langue anglaise) révèle la présence des ions oxydants du zinc (Ni^{2+}) dans l'épaisseur du dépôt, comme l'illustre l'exemple 3 ; ces ions ne sont pas détectables en extrême surface du dépôt par spectroscopie de photoélectron X (XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy » en langue anglaise) ; ces ions ne pas détectables non plus dans l'épaisseur par analyse chimique.

Par rapport aux dépôts qu'on obtient sans addition d'ions oxydants du zinc dans la solution d'oxalatation, on constate, toujours par « SIMS » dans l'épaisseur du dépôt, une proportion plus importante de zinc oxydé à l'état Zn^{2+} , ce qui expliquerait la couleur plus foncée que présente le dépôt selon l'invention et illustre l'épaisseur plus importante de la couche déposée.

D'autres avantages du procédé de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples présentés ci-après à titre non limitatif de la présente invention.

MATÉRIELS :

- 1) Tôle d'acier zinguée utilisée : tôle d'acier zingué USICAR™, revêtue par électrodéposition d'une couche de zinc d'une épaisseur de 7,5 μm environ, dégraissée en milieu alcalin.

2) Bains d'oxalatation :

- Concentration en acide oxalique : variable.
Nature et concentration en ions métalliques ajoutés : variable.
Autres composants : sans.

MÉTHODES :

- 1) Conditions de réalisation du dépôt :

Température du bain : sauf indications contraires, température ambiante (25°C environ).

Mode d'application : au trempé avec rinçage à l'eau décarbonatée, ou par enduction sans rinçage avant séchage.

- Mode de séchage : à l'air chaud.

Densité surfacique de dépôt sec obtenu : sauf indication contraire, 2 g/m² au trempé (soit 0,7 μm environ), 0,1 à 0,3 g/m² par enduction.

2) Évaluation de l'effet pré-lubrifiant :

- On procède à l'évaluation du comportement tribologique de surfaces traitées ou non traitées par oxalatation d'éprouvettes d'acier zingué, en mesurant le coefficient de frottement comme suit :

- avant test de frottement, l'éprouvette est préalablement huilée d'une manière standard, sauf indication contraire, à l'aide d'huile référencée 6130 de la Société QUAKER,
- le test de frottement est effectué à l'aide d'un tribomètre classique plan-plan, sous une pression de serrage croissante de 0 à $800 \cdot 10^{+5}$ Pa ; la mesure retenue correspond en général à la moyenne des coefficients de frottement mesurés au cours de l'essai.

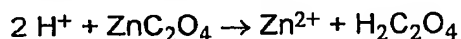
3) Évaluation du grammage du dépôt à base d'oxalate :

On procède en deux étapes :

- à partir d'une éprouvette d'acier zingué traitée par oxalation, une première étape de dissolution du dépôt et de la couche sous-jacente de zinc,
- à partir de la solution obtenue, une deuxième étape de dosage de la quantité d'acide oxalique contenue dans la solution.

On rapporte cette quantité à la surface traitée pour obtenir le grammage.

1^{ère} étape : à l'aide d'un montage à trois électrodes (l'éprouvette d'acier zingué traité, une contre-électrode en acier inoxydable, une électrode de référence au Calomel Saturé : « ECS »), on réalise l'électro-dissolution du dépôt et du revêtement de zinc par application d'un potentiel de -800 mV/ECS à l'éprouvette d'acier zingué traité ; lorsque le courant s'annule, on considère que la totalité du zinc est passée en solution dans l'électrolyte ; dans la solution obtenue qui présente un pH très acide, on considère que l'oxalate de zinc est entièrement décomplexé selon la réaction :



2^{ème} étape : dans la solution obtenue, on ajoute quelques gouttes de sulfate de manganèse pour catalyser la réaction d'oxydo-réduction ; on dose ensuite l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à l'aide d'une solution de permanganate de potassium de normalité connue, selon les réactions :

- oxydation de l'acide oxalique : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
- réduction du permanganate : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Au cours de l'ajout de permanganate, on mesure l'évolution du potentiel de la solution entre une électrode de platine et une électrode au calomel saturé ; le saut de potentiel correspond au dosage d'équivalence selon la

formule : $N_0 \times V_0 = N \times V_{\text{éq.}}$, où N_0 est la normalité de la solution d'acide oxalique à titrer, V_0 le volume de cette solution à titrer, N la normalité de la solution de permanganate de titrage et $V_{\text{éq.}}$ le volume de cette solution de titrage ajoutée pour aboutir au saut de potentiel.

- 5 A partir de N_0 , du volume de la solution d'électro-dissolution, de la surface traitée de l'éprouvette, on calcule d'une manière connue en elle-même la densité surfacique de dépôt à base d'oxalate de l'éprouvette initiale et/ou l'épaisseur moyenne de ce dépôt.

10 4) Caractérisation en corrosion humidotherme (Norme DIN 51160) :

Les éprouvettes à tester sont placées dans une enceinte climatique correspondant à la norme DIN 51160, ce qui simule les conditions de corrosion d'une spire extérieure de bobine de tôle ou d'une tôle découpée en feuille pendant le stockage.

- 15 Le détail du cycle (un cycle = 24 heures) en humidotherme est décrit ci-dessous :

- 8 h à 40°C et 100% d'humidité relative
- 16 h à température et humidité ambiante.

Les éprouvettes sont suspendues individuellement verticalement.

- 20 L'observation visuelle des échantillons permet de quantifier la dégradation du revêtement par apparition de rouille blanche en fonction du nombre de cycles successifs d'exposition. Les cotations sont arrêtées lorsqu'au moins 10 % de la surface totale de l'échantillon est touchée par la rouille blanche.

25

Exemple comparatif 1 :

Cet exemple a pour but d'illustrer, en référence à la figure 1, l'évolution de la vitesse d'oxalatation au trempé d'une tôle zinguée en fonction de la concentration en acide oxalique du bain de traitement et/ou en fonction de la

- 30 température de ce bain.

La figure 1 représente la variation d'épaisseur de dépôt au trempé d'oxalate de zinc (μm) en fonction de la durée du traitement d'oxalatation, soit ici la durée de trempage (s), pour différentes concentrations en acide oxalique – 0,1, 0,3, 0,5 et 0,8 mole/litre, et deux températures 25°C et 50°C, soit huit 5 courbes au total (les courbes 0,1 mole/l à 25°C et à 50°C sont confondues).

Les résultats obtenus sont reportés à la figure 1 pour les solutions de traitement et les températures suivantes :

- A : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,1$ mole/l soit à 25°C, soit à 50°C
- B : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,3$ mole/l à 25°C
- 10 C : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,5$ mole/l à 25°C
- D : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,8$ mole/l à 25°C
- E : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,3$ mole/l à 50°C
- F : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,5$ mole/l à 50°C
- G : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,8$ mole/l à 50°C

15 Pour obtenir un effet pré-lubrifiant significatif dans le cas de l'application au trempé, les essais de routine ont montré par ailleurs que l'épaisseur du dépôt d'oxalate de zinc devait être supérieure ou égale à 0,7 μm environ.

Selon les courbes de la figure 1, pour une durée de 0,5 s de traitement, on constate qu'on parvient à cette épaisseur de 0,7 μm :

- 20 - à 25°C, dès que $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \geq 0,8$ mole/litre,
- à 50°C, dès que $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \geq 0,3$ mole/litre.

On constate donc que, pour obtenir une vitesse d'oxalatation élevée sans polarisation électrique de la tôle à traiter et sans oxydant du zinc à une concentration élevée, il convient d'utiliser des solutions dont la concentration en 25 acide oxalique est largement supérieure à 0,1 mole/l, au minimum : 0,3 mole/l à 50°C, 0,8 mole/l à 25°C.

Les figures 2A, 2B et 3 illustrent les exemples 1 et 2 : en ordonnée, potentiel à l'abandon (mesuré en mV par rapport à une Électrode au Calomel 30 Saturé : « ECS ») d'une tôle d'acier zingué en fonction du temps (s) en abscisse, mesuré à partir de l'instant d'immersion de la tôle (temps zéro) par chronopotentiométrie à courant quasi-nul.

Exemple 1 :

Cet exemple a pour but d'illustrer, selon l'invention, l'effet de l'addition, à très faible concentration, d'ions Ni^{2+} dans la solution de traitement sur la vitesse d'oxalatation de la tôle zinguée, en utilisant ici, toujours au trempé, différentes
5 solutions de traitement à 25°C contenant la même proportion de 0,5 mole/l d'acide oxalique ; les ions Ni^{2+} sont oxydants du zinc.

Pour évaluer en continu la vitesse d'oxalatation d'une solution d'oxalatation, on procède par mesure du potentiel à l'abandon de la tôle d'acier zingué à partir de l'instant (temps zéro) de début de trempage de cette tôle
10 dans ladite solution ; l'électrode de tôle d'acier se présente sous la forme d'un disque circulaire de surface 0,2 cm² ; pendant la mesure, l'électrode est entraînée en rotation à 1250 tours par minute.

Les résultats obtenus sont reportés à la figure 2A pour les solutions de traitement suivantes :

- 15 - C = comparatif : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,5$ mole/l sans addition d'ions,
- A : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,5$ mole/l et $[\text{NiCl}_2] = 10^{-3}$ mole/l
- B : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,5$ mole/l et $[\text{NiCl}_2] = 10^{-4}$ mole/l

La courbe C (comparatif) concerne une solution de l'art antérieur, sans addition d'ions oxydants du zinc ; elle montre une première phase
20 d'augmentation régulière du potentiel jusqu'à 100 secondes environ suivie d'une deuxième phase de légère diminution lente et régulière ; dans la première phase, on constate que la vitesse d'oxalatation est très faible dans les premiers instants puis augmente régulièrement (augmentation de la pente de la courbe) ; cette très faible vitesse d'oxalatation traduit un phénomène d'inhibition
25 temporaire de la surface zinguée que l'invention permet précisément de limiter.

Les courbes A et B concernent des solutions selon l'invention, contenant des ions oxydants du zinc ; elles montrent que l'oxalatation est quasiment instantanée, ce qui indique que de très faibles quantités d'ions Ni^{2+} ajoutés à la solution permettent de limiter voire de supprimer ce phénomène d'inhibition,
30 d'accroître considérablement la réactivité de la surface zinguée, et d'augmenter très fortement la vitesse d'oxalatation.

La figure 2B montre que cet effet résulte d'une synergie entre les ions $C_2O_4^{2-}$ et les ions Ni^{2+} ; les résultats reportés concernent les solutions de traitement suivantes :

- A : $[H_2C_2O_4] = 0,5 \text{ mole/l}$ et $[NiCl_2] = 0,001 \text{ mole/l}$
- 5 - I : concerne une solution ne contenant que les ions oxydants du zinc à faible concentration, sans acide oxalique : $[NiCl_2] = 0,001 \text{ mole/l}$

Des résultats reportés sur cette figure, on déduit clairement que les ions Ni^{2+} seuls n'ont pas d'effet comparable à celui des ions $C_2O_4^{2-} + Ni^{2+}$.

10 Exemple 2 :

Cet exemple a pour but d'illustrer que seuls les ions qui sont oxydants du zinc apportent, même à faible concentration, cet effet de synergie et permettent d'augmenter la vitesse d'oxalatation.

Comme dans l'exemple 1, on utilise la mesure de potentiel à l'abandon de la même tôle d'acier zingué trempée dans la solution de traitement à évaluer.

Pour mieux différencier l'effet des ions métalliques ajoutés à la solution sur la vitesse d'oxalatation, on utilise ici des solutions ne contenant que $0,05 \text{ mole/l}$ d'acide oxalique, toujours à $25^\circ C$; pour toutes les solutions (sauf celle de référence, B), la concentration en ions ajoutés est de 10^{-3} mole/l .

20 Sur la figure 3, on trouve, les courbes d'évolution de potentiel à l'abandon correspondant aux solutions de traitement suivantes :

- A : $[H_2C_2O_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$ et $[MnCl_2] = 10^{-3} \text{ mole/l}$
- B = référence : $[H_2C_2O_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$
- C : $[H_2C_2O_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$ et $[NiCl_2] = 10^{-3} \text{ mole/l}$
- 25 D : $[H_2C_2O_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$ et $[CoCl_2] = 10^{-3} \text{ mole/l}$
- E : $[H_2C_2O_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$ et $[CuCl_2] = 10^{-3} \text{ mole/l}$

Les ions Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} sont oxydants du zinc et sont donc utilisables pour l'invention, les ions Mn^{2+} ne sont pas oxydants du zinc et ne sont pas utilisables pour l'invention.

30 Les potentiels normaux d'oxydo-réduction des couples (ions métalliques / métal correspondant) par rapport à l'électrode normale à hydrogène sont :

- $E_0 (Cu^{2+}/Cu) = + 0,34 \text{ V}$
- $E_0 (Ni^{2+}/Ni) = - 0,26 \text{ V}$

- $E_0 (\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = - 0,28 \text{ V}$
- Pour mémoire : $E_0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$
- $E_0 (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = - 1,18 \text{ V}$

En comparant les courbes de la figure 3 et ces valeurs de potentiel d'oxydo-réduction, on déduit clairement que l'action accélératrice de l'ion métallique sur la vitesse d'oxalatation est d'autant plus prononcée que cet ion est oxydant du zinc ; à l'inverse, l'ion Mn^{2+} , qui est réducteur et sort du champ de l'invention, a au contraire un effet ralentissant sur l'oxalatation.

10 Exemple 3 :

Cet exemple a pour but de rechercher dans quel domaine de concentration l'ion oxydant du zinc ajouté à la solution de traitement est efficace pour catalyser et accélérer l'oxalatation de la surface zinguée.

Comme dans l'exemple 2, on trace les courbes de potentiel à l'abandon d'une électrode d'acier zingué dans des solutions comprenant 0,05 mole/litre d'acide oxalique et différentes concentrations en NiCl_2 s'échelonnant entre 10^{-7} et 10^{-1} mole/litre ; on constate que l'effet catalytique des ions Ni^{2+} se produit dès que la concentration NiCl_2 atteint 10^{-6} mole/litre ; on observe toujours cet effet pour des concentrations supérieures, jusqu'à 10^{-2} mole/litre ; au delà de
20 cette concentration, on observe à l'œil un dépôt de nickel chimique.

Exemple 4 :

Cet exemple a pour but d'illustrer les caractéristiques physico-chimiques du dépôt selon l'invention qui le différencie d'un dépôt d'oxalatation effectué
25 selon l'art antérieur (référence).

La méthode analytique qui permet de repérer ces différences est la Spectroscopie de Masse des Ions éjectés du dépôt d'oxalate par bombardement ionique (« SIMS »).

La figure 4 illustre, du haut vers le bas, les profils de Ni^{+}_{58} , O^{-}_{16} et
30 ZnO^{+}_{80} obtenus par spectroscopie de masse ionique (« SIMS ») sur un dépôt à base d'oxalate réalisé selon l'invention (courbes A) et sur un dépôt réalisé dans les mêmes conditions mais sans addition d'ions métalliques oxydants (courbes B) ; les courbes indiquent l'intensité du signal en fonction du temps d'érosion

ionique (0 à 25 min.), c'est à dire en fonction de la profondeur à partir de l'extrême surface.

La figure 4, subdivisée en trois parties repérées du haut vers le bas « Ni », « O » et « ZnO » donne les résultats obtenus respectivement pour trois types d'ions : Ni^+_{58} , O^-_{16} et ZnO^+_{80} ; sur chaque partie, on repère deux courbes ou profils : courbes A pour un dépôt effectué selon l'invention en présence d'ions de nickel, courbes B pour un dépôt de référence effectué dans les mêmes conditions mais sans addition d'ions de nickel.

Le temps d'érosion (« sputter time » en langue anglaise) s'étend à 25 minutes et correspond à une profondeur de l'ordre de 1 à 1,5 μm environ.

On déduit de ces résultats que :

- le nickel ajouté dans le bain d'oxalatation est présent dans l'épaisseur du dépôt réalisé en présence de Ni^{2+} à une concentration au moins 5 fois plus élevée que dans l'épaisseur du dépôt de référence ; le nickel détecté dans le dépôt de référence correspond au nickel des impuretés inévitables présentes dans le bain.
- l'ajout de Ni^{2+} dans le bain d'oxalatation augmente la proportion de zinc à l'état oxydé Zn^{2+} dans le dépôt, ce qui confirme que cet ajout favorise la dissolution et l'oxydation du zinc (en Zn^{2+}) de la surface à traiter et permet d'augmenter l'épaisseur de la couche déposée.

Exemple 5 :

Cet exemple a pour but d'illustrer les synergies possibles entre le dépôt à base d'oxalate et une huile de lubrification, notamment dans le cas où cette huile contient des esters gras et/ou du carbonate de calcium.

Les esters gras sont des composants classiques des huiles de lubrification ; les carbonates de calcium sont des additifs classiques de ces huiles, dispersés et mis en émulsion dans la phase huileuse en général à l'aide de sulfonates d'alkyl ou de sulfonates d'alkyl-aryles ; le terme usuel pour ce mélange est « sulfonate de calcium surbasé ».

L'huile QUAKER 6130 utilisée dans la procédure d'évaluation de l'effet pré-lubrifiant (point 2, § MÉTHODES ci-dessus) contient, outre de l'huile

minérale oléfinique ou paraffinique, les deux composants à la fois : 16% environ d'esters gras et 5% environ de carbonate de calcium.

On procède à des essais de frottement (point 2 , § MÉTHODES ci dessus, ici, avec une pression de serrage constante de $400 \cdot 10^{+5}$ Pa) sur des 5 éprouvettes zinguées non traitées par oxalation et sur des éprouvettes traitées par enduction selon l'invention de manière à obtenir un dépôt à base d'oxalate de grammage de l'ordre de 0,3 g/m².

Avant l'essai de frottement, les éprouvettes sont revêtues :

- soit d'huile purement minérale ne contenant pas d'esters gras ni de 10 carbonate de calcium (huile SHELL référencée 2881),
- soit d'huile QUAKER 6130,
- soit d'une couche de carbonate de calcium, appliquée par enduction d'une solution de sulfonates de calcium surbasés diluée dans de l'hexadécane ;
- soit d'une couche d'ester gras, appliquée également par enduction d'une 15 solution d'oléate de méthyle (ester gras) dilué dans de l'hexadécane ;

Pour les tests de frottement, on mesure ensuite le coefficient de frottement minimum en fin d'essai ($\mu_{\min.}$) ; les résultats obtenus sont reportés au tableau III.

20

Tableau III : résultats de frottement.

	« Huilage »	$\mu_{\min.}$
Surface non traitée	Huile SHELL 2881	0,19
	Carbonate calcium	0,25
	Ester gras	0,25
	Huile QUAKER 6130	0,16
Surface traitée (invention)	Huile SHELL 2881	0,14
	Carbonate calcium	0,1
	Ester gras	0,1
	Huile QUAKER 6130	0,09

On constate donc que le dépôt à base d'oxalate apporte un effet pré-lubrifiant beaucoup plus important avec une huile comprenant au moins un

ester gras et/ou du carbonate de calcium dans une proportion supérieure ou égale à 5% qu'avec une huile ne contenant pas ces composants ; les résultats mettent clairement en évidence la synergie du dépôt à base d'oxalate avec chacun de ces composants.

5

Exemple 6 :

Cet exemple a pour but d'illustrer que les tôles zinguées traitées selon l'invention (application de la solution selon l'invention par la technique de l'enduction) puis revêtues d'un film mince d'huile QUAKER 6130 ont un bon
10 comportement à la fois en emboutissage et en corrosion temporaire.

Tableau IV : résultats du comportement en humidotherme et en emboutissage.

MODALITES	Grammage (g/m ² +/- 0,02)	Comportement en humidotherme; Nombre de cycles avant apparition de 10% de rouille blanche	Emboutissage
Référence USICAR™	-	20 cycles	mauvais
USICAR™ traité par H ₂ C ₂ O ₄ à 0,1 M	0,2	Mauvais : 2 cycles	excellent
USICAR™ traité par H ₂ C ₂ O ₄ à 0,05 M	0,2	Mauvais : 2 cycles	excellent
USICAR™ traité par H ₂ C ₂ O ₄ à 0,05 M + CuCl ₂ 10 ⁻⁴ M Non rincé	0,23	Bon : 20 cycles	excellent
USICAR™ traité par H ₂ C ₂ O ₄ à 0,05 M + CuCl ₂ 10 ⁻⁴ M Rincé	0,21	Bon : 18 cycles	excellent
USICAR™ traité par H ₂ C ₂ O ₄ à 0,05 M + CuCl ₂ 10 ⁻³ M Non rincé	0,16	Bon : 24 cycles	excellent
USICAR™ traité par H ₂ C ₂ O ₄ à 0,05 M + CuCl ₂ 10 ⁻³ M Rincé	0,18	Bon : 17 cycles	excellent
USICAR™ traité par H ₂ C ₂ O ₄ à 0,1 M + CuCl ₂ 10 ⁻⁴ M Non rincé	0,21	Bon : 20 cycles	excellent
USICAR™ traité par H ₂ C ₂ O ₄ à 0,1 M + CuCl ₂ 10 ⁻⁴ M Rincé	0,19	Bon : 18 cycles	excellent
USICAR™ traité par H ₂ C ₂ O ₄ à 0,1 M + CuCl ₂ 10 ⁻³ M Non rincé	0,21	Bon : 20 cycles	excellent

USICAR TM traité par H ₂ C ₂ O ₄ à 0,1 M+ CuCl ₂ 10 ⁻³ M			
Rincé	0,20	Bon : 16 cycles	excellent

(Remarque : dans ce tableau, nous avons remplacé l'unité mole/l par M)

Ces résultats montrent que les tôles zinguées (USICARTM) traitées à
 5 l'acide oxalique seul et à faibles concentrations (0,1 mole/l et 0,05 mole/l), et
 avec un grammage de 0,2 g/m² présentent un bon comportement en
 emboutissage, mais un mauvais comportement en humidotherme. Ce mauvais
 comportement en humidotherme est très probablement lié au fait que la
 réaction d'oxalatation mise en jeu ne conduit pas à la seule formation d'un
 10 complexe de type ZnC₂O₄, mais au dépôt d'une couche mixte constitué en plus
 du complexe précité, d'acide oxalique n'ayant pas réagi et/ou d'un autre
 complexe de type Zn(HC₂O₄)₂, également porteur de fonctions acides. En
 présence de l'huile, les fonctions acides libres de la couche viendraient réagir
 avec les fonctions sulfonates de l'huile (composés inhibiteur de corrosion) par
 15 une réaction acido-basique. De ce fait, l'huile serait appauvrie en espèces
 inhibitrices de corrosion et ne serait plus à même d'assurer sa fonction
 protectrice vis à vis de la corrosion.

Par ailleurs, l'ajout d'un activateur, tel que le Cu²⁺, en très faible quantité
 dans un bain d'oxalatation faiblement concentré (10⁻³ ou 10⁻⁴ mole/l) permet
 20 l'élaboration de dépôts sur la surface zinguée traitée qui sont quasi exempts de
 phase soluble. En effet, les résultats montrent clairement qu'il n'y a pas de
 différence significative de grammage entre les échantillons rincés et les
 échantillons non rincés.

En outre, à partir des solutions selon l'invention, c'est à dire celles dont la
 25 concentration en acide oxalique varie de 0,05 mole/l à 0,1 mole/l et la
 concentration en CuCl₂ varie de 10⁻³ à 10⁻⁴ mole/l, les grammages des couches
 d'oxalate de zinc déposées sur la surface zinguée traitée sont voisins du
 grammage visé (0,2 g/m²), et conduisent à un bon comportement en
 humidotherme, ainsi qu'à un excellent comportement en emboutissage.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé pour former une couche d'oxalate de zinc sur la surface d'une
5 bande ou d'une tôle métallique revêtue d'une couche de zinc ou d'alliage de
zinc, à l'exception des alliages zinc-fer, au moyen d'une solution aqueuse
d'oxalatation contenant de l'acide oxalique caractérisé, en ce que ladite solution
est une solution aqueuse d'acide oxalique à une concentration comprise entre
10 5.10^{-3} et 0,1 mole/l renfermant au moins un composé et/ou un ion d'un métal
10 oxydant du zinc à une concentration comprise entre 10^{-6} et 10^{-2} mole/l, et
éventuellement un agent mouillant.

2.- Procédé selon la revendication 1 caractérisé, en ce que ladite
concentration en acide oxalique est comprise entre 5.10^{-3} et 5.10^{-2} mole/l.
15

3.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que la
concentration en composés et/ou ions oxydants du zinc dans ladite solution est
comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} mole/l.

20 4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que l'au moins un ion est choisi dans le groupe comprenant
 Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mo^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} .

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
25 caractérisé en ce que ladite solution est appliquée sur ladite surface zinguée
sans polarisation électrique de ladite tôle.

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé en ce que le grammage de ladite couche d'oxalate de zinc est
30 compris entre 0,05 et 3 g/m².

7.- Procédé de lubrification et de protection temporaire d'une tôle zinguée,
caractérisé en ce qu'il comprend une étape de traitement d'oxalatation de

surface selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, suivie d'une étape d'application d'une couche d'huile.

8.- Procédé de lubrification selon la revendication 7, caractérisé en ce que
5 ladite huile comprend au moins un ester gras et/ou du carbonate de calcium dans une proportion supérieure ou égale à 5%.

9.- Procédé d'emboutissage d'une tôle zinguée, caractérisé en ce qu'il comprend, préalablement à l'emboutissage, une étape de lubrification selon
10 l'une quelconque des revendications 7 ou 8.

10.- Bande ou tôle métallique revêtue d'une couche de zinc, puis revêtue d'une couche à base d'oxalate de zinc obtenue par le procédé d'oxalatation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ladite
15 couche d'oxalate comprend au moins 99% d'oxalate de zinc.

1/5

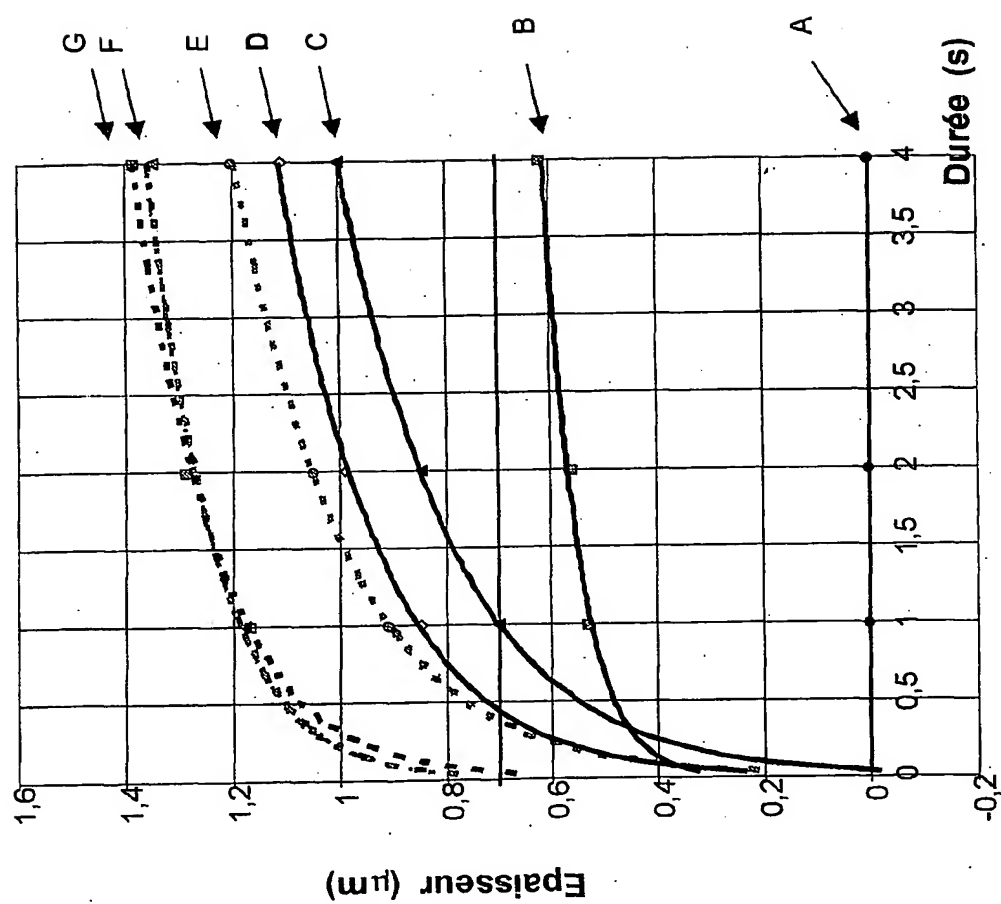


Fig.1

2/5

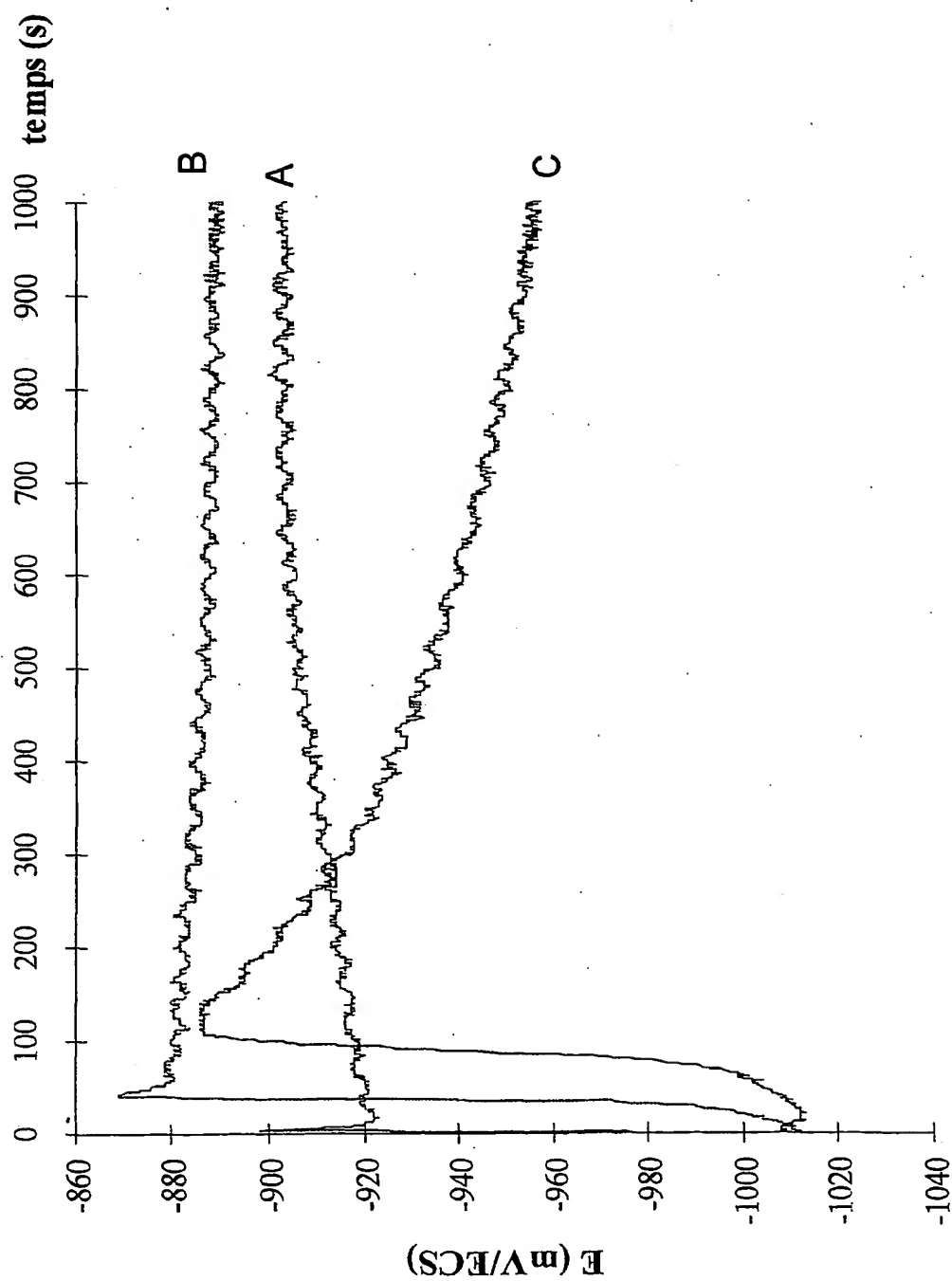


Fig. 2A

3/5

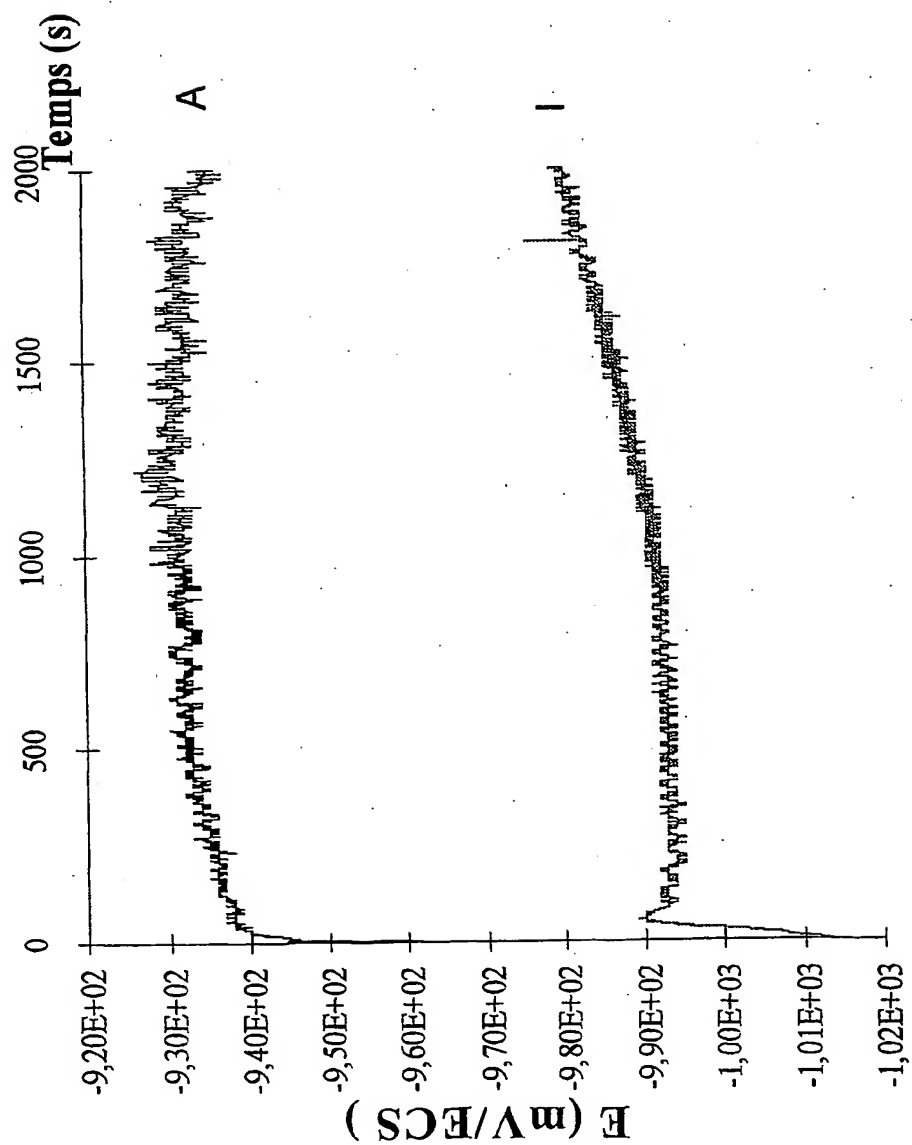


Fig.2B

4/5

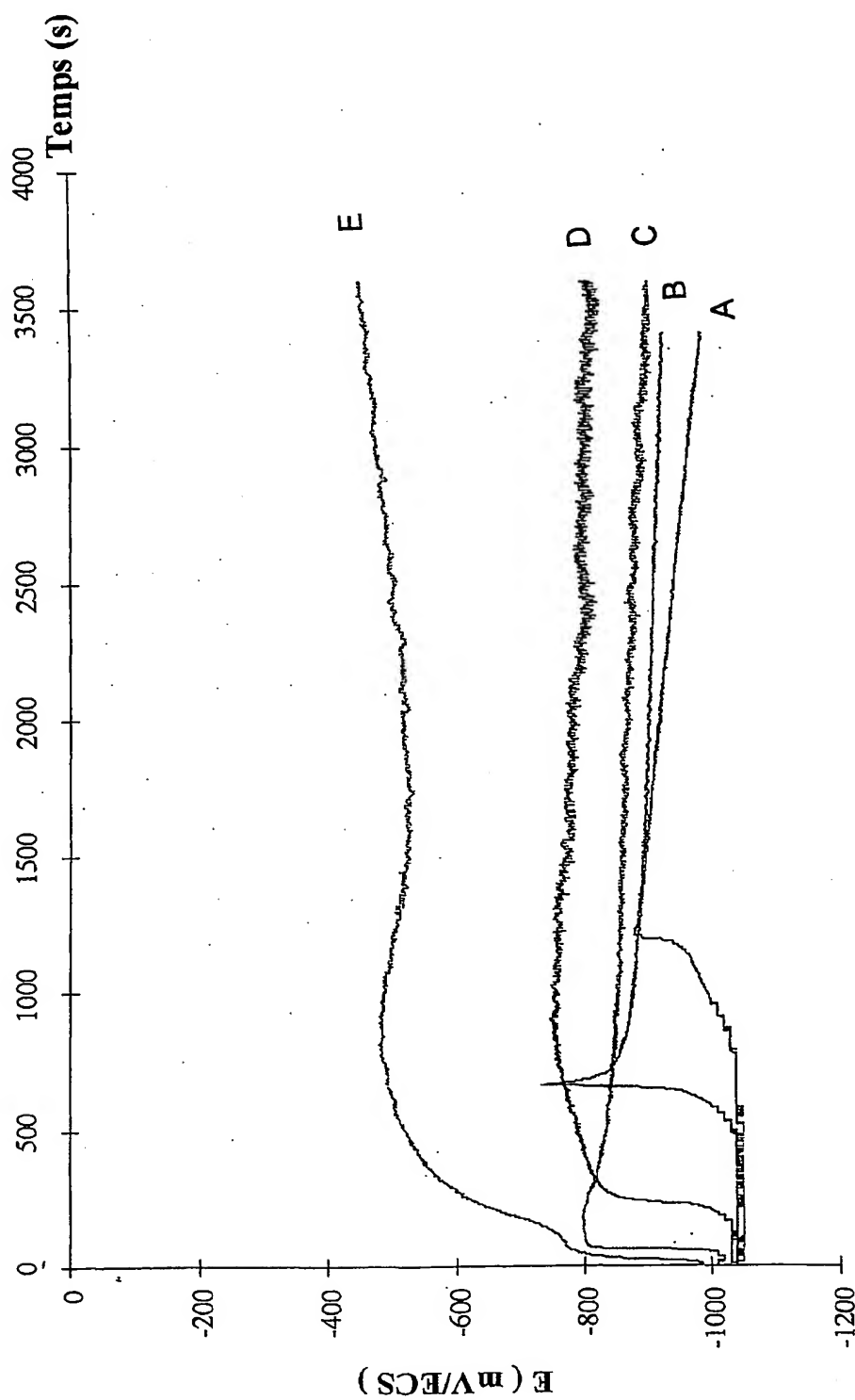


Fig.3

5/5

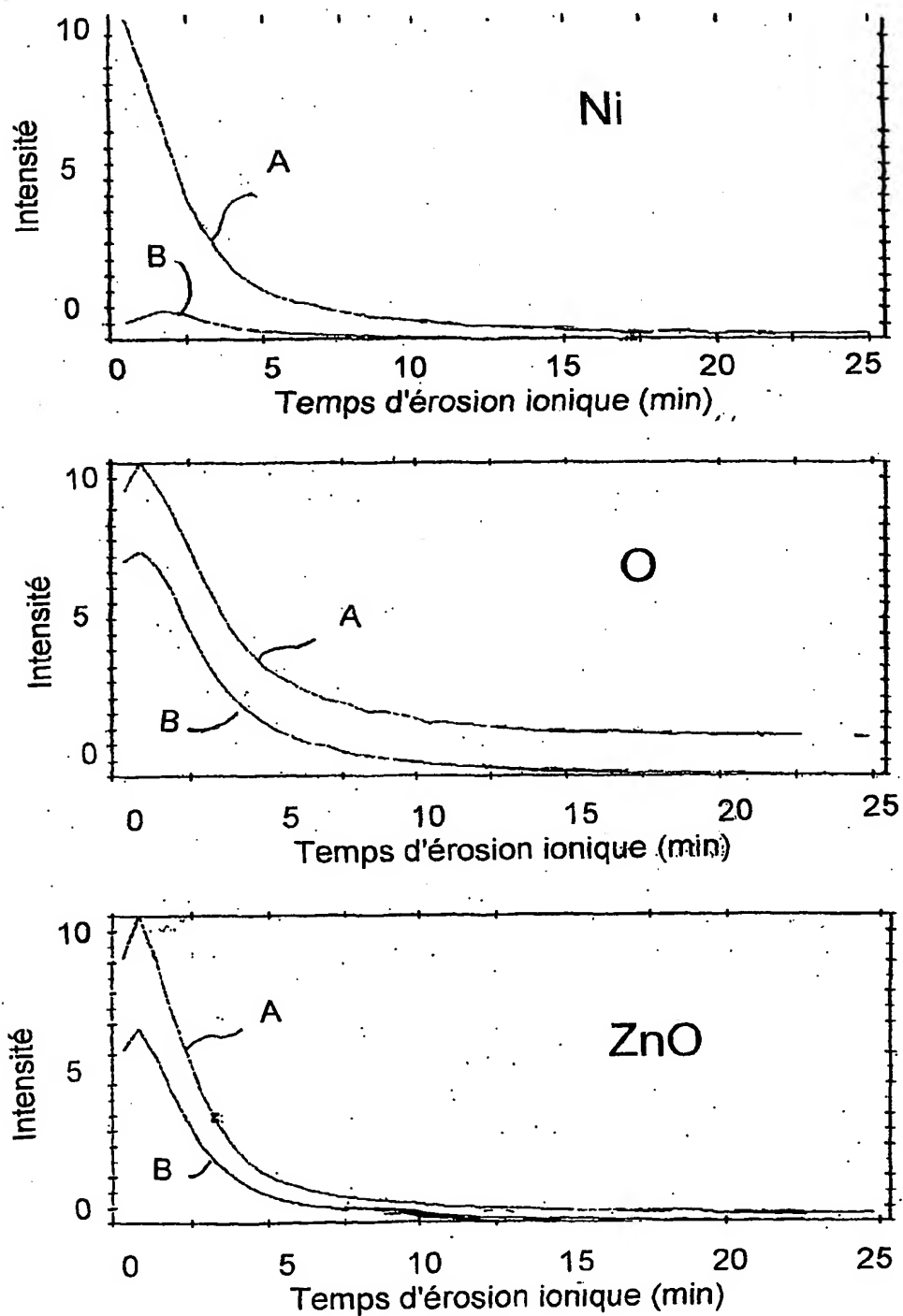


Fig.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C22/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, COMPENDEX, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 060 365 A (CURTIN L. P.) 10 November 1936 (1936-11-10) cited in the application page 1, left-hand column, line 32 - line 43; claims 1-3	1
A	GB 394 211 A (THE PYRENE COMPANY) 22 June 1933 (1933-06-22) page 2, line 15-31 page 1, line 93-96	1-6
A	US 2 809 138 A (WAGNER E.) 8 October 1957 (1957-10-08) cited in the application column 3, line 55; examples 47,48	1-6



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 May 2001

Date of mailing of the international search report

10/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00049

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 1 954 744 A (PETRESON O. L.) 10 April 1934 (1934-04-10) page 1, line 6; claim 1 -----	1-6
A	US 2 081 449 A (COOK C. B.) 25 May 1937 (1937-05-25) page 1, right-hand column, line 4-10; claim 1 -----	1-6
A	FR 1 066 186 A (SOCIÉTÉ CONTINENTALE PARKER) 2 June 1954 (1954-06-02) cited in the application page 2, left-hand column, paragraphs 3,4 -----	1-6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 146 (C-0704), 20 March 1990 (1990-03-20) & JP 02 015178 A (NIPPON PAINT CO LTD), 18 January 1990 (1990-01-18) abstract -----	1-6
X	US 5 795 661 A (TAFFINGER BERTA M) 18 August 1998 (1998-08-18) cited in the application claim 9 -----	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter national Application No

PCT/FR 01/00049

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2060365	A	10-11-1936	NONE	
GB 394211	A	22-06-1933	NONE	
US 2809138	A	08-10-1957	NONE	
US 1954744	A	10-04-1934	NONE	
US 2081449	A	25-05-1937	NONE	
FR 1066186	A	02-06-1954	CH 308579 A DE 976692 C	31-07-1955
JP 02015178	A	18-01-1990	JP 2668555 B	27-10-1997
US 5795661	A	18-08-1998	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demi: Internationale No

PCT/FR 01/00049

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C23C22/46

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, COMPENDEX, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents.	no. des revendications visées
X	US 2 060 365 A (CURTIN L. P.) 10 novembre 1936 (1936-11-10) cité dans la demande page 1, colonne de gauche, ligne 32 - ligne 43; revendications 1-3	1
A	GB 394 211 A (THE PYRENE COMPANY) 22 juin 1933 (1933-06-22) page 2, ligne 15-31 page 1, ligne 93-96	1-6
A	US 2 809 138 A (WAGNER E.) 8 octobre 1957 (1957-10-08) cité dans la demande colonne 3, ligne 55; exemples 47,48	1-6

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *I* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *T* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *V* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *W* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 mai 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/05/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Torfs, F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No

PCT/FR 01/00049

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 1 954 744 A (PETRESON O. L.) 10 avril 1934 (1934-04-10) page 1, ligne 6; revendication 1 ---	1-6
A	US 2 081 449 A (COOK C. B.) 25 mai 1937 (1937-05-25) page 1, colonne de droite, ligne 4-10; revendication 1 ---	1-6
A	FR 1 066 186 A (SOCIÉTÉ CONTINENTALE PARKER) 2 juin 1954 (1954-06-02) cité dans la demande page 2, colonne de gauche, alinéas 3,4 ---	1-6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 146 (C-0704), 20 mars 1990 (1990-03-20) & JP 02 015178 A (NIPPON PAINT CO LTD), 18 janvier 1990 (1990-01-18) abrégé ---	1-6
X	US 5 795 661 A (TAFFINGER BERTA M) 18 août 1998 (1998-08-18) cité dans la demande revendication 9 -----	10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PCT/FR 01/00049

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2060365	A	10-11-1936	AUCUN	
GB 394211	A	22-06-1933	AUCUN	
US 2809138	A	08-10-1957	AUCUN	
US 1954744	A	10-04-1934	AUCUN	
US 2081449	A	25-05-1937	AUCUN	
FR 1066186	A	02-06-1954	CH 308579 A DE 976692 C	31-07-1955
JP 02015178	A	18-01-1990	JP 2668555 B	27-10-1997
US 5795661	A	18-08-1998	AUCUN	